

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.09.001

恒电流作用下 AZ91D 镁合金磷化膜生长研究

牟世辉^{1*}, 李鑫宇²

(1. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159; 2. 浙江天铁实业股份有限公司, 浙江台州 317200)

摘要: 采用恒电流法在 AZ91D 镁合金表面制备磷酸盐转化膜, 通过计时电位法研究了镁合金在锌锰系磷化液中的电化学磷化过程, 结合 X 射线衍射、扫描电子显微镜以及能谱测试分析了电化学磷化膜不同生长阶段膜层成份及微观形貌的变化规律。结果表明, 镁合金在电化学磷化初始阶段, 在化学、电化学作用下, α -Mg 相首先发生溶解, 并在溶解处出现不完整膜层, 成分为 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, β - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相区域内出现颗粒状晶体, 晶体成分为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及少量 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 。随着磷化进行, α -Mg 相区域的膜层增厚, β - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相区域内晶体逐渐长大聚集成呈花状球型晶簇。磷化 60 s 后, 磷化膜的生长以 β - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相区域内花状球型晶簇为主, 形成以 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 物质组成的磷化膜。

关键词: 镁合金; 磷化膜; 电化学作用; 成膜机理

Growth of Phosphating Film on AZ91D Magnesium Alloy Under Constant Current

MU Shihui^{1*}, LI Xinyu²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Zhejiang Tiantie Industry Co., Ltd, Taizhou 317200)

Abstract: Phosphate conversion coating was prepared on the surface of AZ91D magnesium alloy by galvanostatic method. The electrochemical phosphating process of magnesium alloy in zinc-manganese phosphating solution was studied by chronopotentiometry method. Changes of the composition and morphology of the electrochemical phosphating films at different growth stages were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results show that in the initial stage of electrochemical phosphating, the α -Mg phase first dissolves under the action of chemistry and electrochemistry, and an incomplete coating appears at the dissolution site. The composition of the film is $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, granular crystals appear in the β - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ phase region. The crystal compositions are $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and a small amount of $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. With the progress of phosphating, the film thickness of the α -Mg phase region is thickened, and the crystals in the β - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ phase region are gradually grown up to form a flower-like spherical crystal cluster. After phosphating for 60 s, the growth of the film is mainly flower like spherical crystal cluster in the region of β - $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ phase, forming a phosphating film consisting of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Keywords: magnesium alloy; phosphating film; electrochemical action; film formation mechanism

收稿日期: 2020-09-25

修回日期: 2020-11-06

作者简介: 牟世辉(1974—), 女, 学士, 高级实验师, 研究方向: 金属表面处理和功能材料, email: shihuimu@163.com

镁合金属于轻金属,具有质量轻,热传导性能好、减震性能好等优点,常用于航空航天、汽车工业以及精密制造中^[1],但是镁合金在大气中电极电位较负,容易严重腐蚀,导致镁合金使用受到限制,因此,如何提高镁合金的耐腐蚀性能是制约镁合金应用的主要问题之一^[2]。

提高镁合金耐蚀性常用的方法包括金属合金化,电化学阳极氧化、微弧氧化以及化学转化处理^[3]等。其中化学转化处理包括铬酸盐转化处理、磷酸盐转化处理、钼酸盐转化处理以及稀土盐转化处理等等^[4-8],但是化学转化处理时存在溶液不稳定,温度过高以及成膜时间长等问题,使得镁合金化学转化处理工业化受到了限制。与化学转化处理相比,电化学处理具有成膜快速且致密,室温下反应等优点,而受到关注^[9-11]。

本文以AZ91D镁合金为研究对象,使用电化学方法在镁合金表面制备磷酸盐转化膜,讨论了镁合金电化学磷化过程的成膜机理以及生长过程,为改善镁合金耐腐蚀性能提供理论基础。

1 试验

实验材料为AZ91D镁合金,其质量含量为Mg89.5%,Al8.5%,Zn1.5%,其余质量含量为0.5%,试验中其它化学试剂均为分析纯。镁合金试样处理流程为打磨、水洗、表调,电化学磷化,水洗,吹干。表面调整液是5 g/L的胶体钛溶液,磷化液主要成分为马日夫盐50 g/L, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20 g/L, H_3PO_4 1.6 g/L, AZ91D镁合金做阴极,涂层钛板做阳极,室温,电流密度2 A/dm²,电压3.0 V的条件下进行电化学磷化。

采用CHI660E型电化学工作站,通过计时电位法(CP)测试试样的电位—时间($E-t$)曲线,测试使用三电极体系,工作电极为AZ91D镁合金,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为涂层钛电极,极化方向为阴极,电流大小为0.02 A,阴极极化时间为350 s。采用VEGA3 XMV型号的扫描电子显微镜观察不同阶段磷化膜微观形貌变化,通过能谱仪(EDS)分析不同阶段的成膜物元素组成。使用岛津6100型X射线衍射仪对电磷化膜进行物相分析,测试条件为Cu靶K α 射线,电压40 kV,电流30 mA, 2θ 扫描范围为10°~80°。

2 实验结果与讨论

2.1 电位-时间($E-t$)曲线分析

图1是采用计时恒电位法(CP)测定的镁合金表面电化学磷化成膜过程 $E-t$ 曲线。由图1可知,在镁合金电化学磷化过程中,电位先降低后上升最后保持不变。并且在不同成膜阶段的电位变化速度有明显不同,初始阶段电位有一个微弱上升与下降,时间约5 s,然后电位持续上升,在120 s左右电位达到-1.1659 V后变化幅度非常小,在240 s左右电位开始呈微弱的波动性变化,并伴随着规律的电位跳跃。在图1的cd段,经历了25 s,电位上升了68.4 mV,在图1的de段,经历了30 s,电位上升了9 mV,de段电位变化速度明显低于cd段。图1说明电化学磷化过程可以分为多个生长阶段。

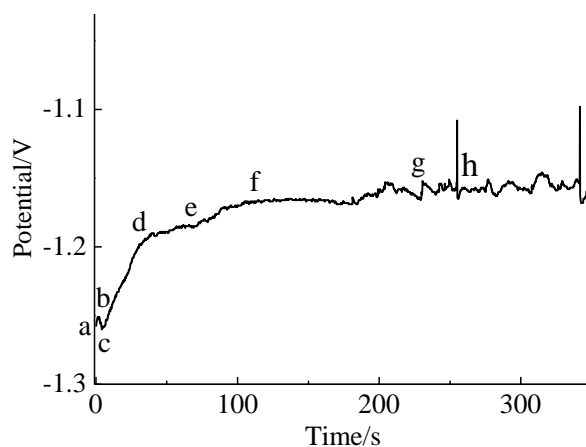


图1 电化学磷化成膜过程 $E-t$ 曲线

Fig.1 $E-t$ curve of electrochemical phosphating film formation process

电化学磷化过程不同生长阶段的磷化膜的生长速度变化见图2。从图2可知,在镁合金电化学磷化过程中,试样经历了一个先失重再增重的过程,开始阶段,样品质量上升然后在磷化时间1 s左右迅速下降,质量低于样品基体初始质量,进入失重状态,证明了镁合金电化学磷化过程中镁合金基体的溶解。在5 s左右质量重新上升,30 s以后进入增重状态。增重过程中,de段斜率小于cd段,证明样品增重速度减慢。60 s到120 s增重速度不变,磷化膜进入稳态增长状态。120 s后增重速度开始减慢,结合图1可看出,在g点后磷化膜溶解与沉淀的接近动态平衡状态。

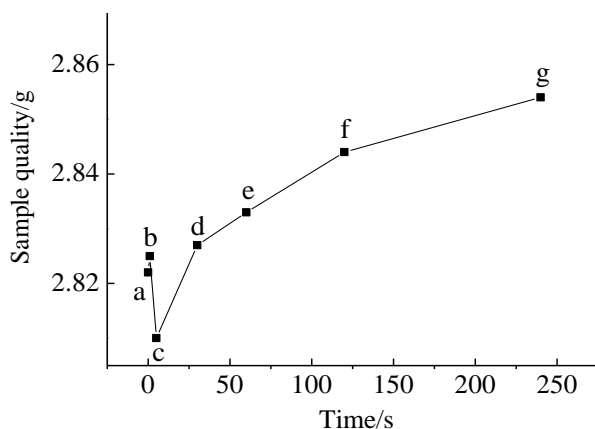


图2 样品增重曲线

Fig.2 Sample weight gain curve

2.2 XRD 分析

图3是不同磷化时间下电化学磷化膜XRD谱,其中图3(a)是AZ91D镁合金基体XRD图,解谱可知镁合金存在三种晶体, α -Mg、 β -Al₁₂Mg₁₇、MgO;图3(b)是电化学磷化1s后的XRD图,MgO峰强度明显减弱,是由于氧化膜在磷化液中的溶解造成的, α -Mg相有所增强,同时由于 α -Mg、 β -Al₁₂Mg₁₇电极电位不同,当磷化液接触镁合金后, α -Mg作为阳极溶解, β -Al₁₂Mg₁₇作为阴极析氢,析氢导致局部pH上升,在镁合金表面出现的磷酸盐以及磷酸氢盐等沉淀膜;图3(c)与图3(d)是电化学磷化5s和30s的谱图,可以看到, α -Mg与 β -Al₁₂Mg₁₇相的峰强度逐渐减弱,但在XRD谱图中未显示出磷酸盐的峰,这是由于在磷化初期磷化膜过薄的原因;电化学磷化60s后,如图3(e,f),在31.32°、48.02°、63.43°位置出现Zn₃(PO₄)₂·(H₂O)₄的峰,在34.54°、36.85°位置出现了Mn₃(PO₄)₂·7H₂O的峰,表明镁合金电化学磷化膜的主要成膜物质是Zn₃(PO₄)₂·(H₂O)₄以及Mn₃(PO₄)₂·7H₂O。

2.3 SEM 微观形貌分析

图4是不同磷化时间下电化学磷化膜的微观形貌。图4(a)基体表面出现少量圆形孔洞以及膜层,表面出现颗粒晶体。图4(b,c)不平整膜层逐渐平整,颗粒晶体体积变大。图4(d)膜层变厚,表面出现裂痕,颗粒晶体逐渐聚集成球型花状晶簇。图4(e)球状晶簇被破坏,膜层表面出现大量片状晶体^[12],图4(f)表面被晶簇覆盖。

经过EDS能谱分析(见表1),其中磷化底层是SEM图片无晶簇处的EDS数据,由表可以看出,在

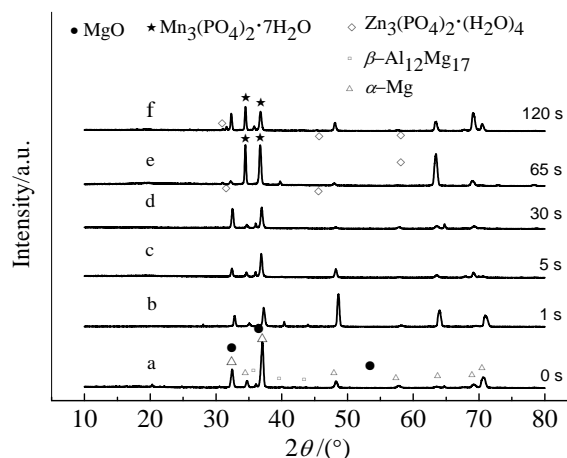


图3 不同时间下电化学磷化膜的XRD谱图

Fig.3 XRD spectra of electrochemical phosphating film at different time

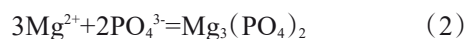
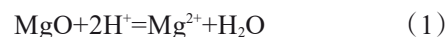
磷化60s内的磷化底层中成膜物元素组成为Mg, O, P, 推断主要成分为Mg₃(PO₄)₂(由于产生的磷酸镁为无定形物质,且在60s内磷化底层的磷化膜非常薄,在XRD图中未显示出Mg₃(PO₄)₂),磷化晶簇的组成元素为Mg, O, P, Mn, Zn, 综合XRD检测结果,颗粒晶体为Zn₃(PO₄)₂·(H₂O)₄、Mn₃(PO₄)₂·7H₂O以及少量的Mg₃(PO₄)₂物质。随着磷化时间的延长,镁合金表面逐渐被磷化晶簇覆盖,磷化底层也出现了元素Mn, Zn, 说明磷化时间达到120s后,电化学磷化膜的主要成分均为Zn₃(PO₄)₂·(H₂O)₄、Mn₃(PO₄)₂·7H₂O、Mg₃(PO₄)₂物质组成的磷化膜。

2.4 生长机理分析

结合上述分析,镁合金电化学磷酸盐转化膜成膜过程分为以下阶段:

(1) 镁合金的溶解与磷化膜初步形成

在初始阶段(磷化开始1s内),AZ91D镁合金表面氧化膜迅速溶解,溶解出的Mg²⁺与PO₄³⁻形成Mg₃(PO₄)₂,在镁合金基体表面初步形成较薄磷化膜(见图4(a))。



在磷化5s内,由于镁合金中 α -Mg晶体与 β -Al₁₂Mg₁₇晶体电极电位不同,接触磷化液后,形成了无数个微小的原电池结构, α -Mg相作阳极溶解,游离出Mg²⁺,表面形成孔洞,造成电位和生长速度的下降(见图1(b,c),图2(b,c)), β -Al₁₂Mg₁₇相作为阴极还原析氢,同时在外电场的共同作用下,镁合金整

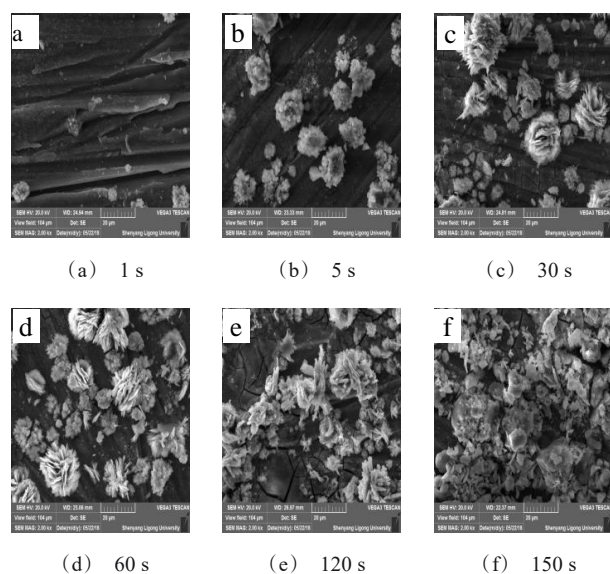


图4 不同磷化时间SEM图

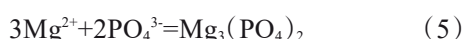
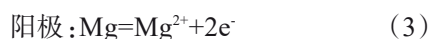
Fig.4 SEM diagram of different phosphating time

表1 不同磷化时间的磷化膜EDS数据

Tab.1 EDS data of phosphating film with different phosphating time

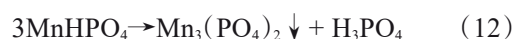
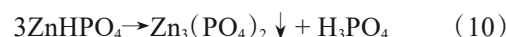
磷化膜	元素	1 s	5 s	30 s	60 s	120 s	150 s
磷化底层	Mg	78.60	45.07	62.35	40.79	26.73	7.47
	P	2.02	5.68	3.19	10.82	16.48	12.43
	O	13.09	17.86	16.42	38.53	46.08	34.98
	Zn	—	—	—	—	3.61	2.98
	Mn	—	—	—	—	4.51	5.22
磷化晶簇	Mg	9.31	3.36	4.22	1.39	1.75	2.58
	P	15.55	16.41	17.55	11.82	17.74	12.88
	O	31.07	37.16	36.63	23.74	35.88	32.97
	Zn	12.12	11.46	14.35	18.19	16.89	15.93
	Mn	22.14	19.93	22.37	17.19	19.45	15.49

体为阴极析氢,使 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相区域内的pH迅速升高。磷酸盐在碱性环境溶解度低,溶解出的 Mg^{2+} 与 PO_4^{2-} 在 $\alpha\text{-Mg}$ 相区域形成一层 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 膜(这一生长过程称为底层生长)。



同时磷化液中的 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 与 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 在 H^+ 浓度降低时,电离形成难溶性的 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$,在电场以及原电池阴极共同析氢作用下优先在 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相上沉淀,表现出簇状结晶(见图4)

(这一生长过程称为沉淀生长)。



(2) 磷化膜的稳态生长

在磷化时间30 s左右, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 开始从 $\alpha\text{-Mg}$ 相区域沿底面堆叠生长,逐渐覆盖镁合金基体。同时 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以及少量的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 在 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相区域以晶体形式沉淀生长。这个阶段两种膜成份同时生长(见图1(c,d),图2(c,d))。随着反应进行,由于 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 与 $\alpha\text{-Mg}$ 析氢速度不同,在原电池作用下, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 在 $\alpha\text{-Mg}$ 上生长的膜要厚于 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 上的膜,而沉淀晶体在 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相上优先沉淀,最后沉淀晶体与 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 膜之间的内部应力作用导致了裂痕的产生(见图4(c))。

随着反应的进行, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 生长至完整覆盖基体表面,抑制 $\alpha\text{-Mg}$ 的溶解和原电池析氢, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 在 $\alpha\text{-Mg}$ 相区域内的堆叠生长被削弱,由原底层生长与沉淀生长同时进行,变成只有 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 区域的沉淀生长单独进行(见图1(d,e),图2(d,e))。

(3) 磷化膜的动态平衡

在磷化时间120 s左右,底层 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 膜层生长至覆盖基体,由于基体被磷化膜覆盖,导致析氢速度下降,溶液局部pH回到酸性,使 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 区域晶簇发生溶解破裂,分散在 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 膜层区域并沉淀析出,在电场的作用下,分散出的片状晶体开始聚集接界长大,逐渐形成一层膜,造成了电位上升(见图1(f))。 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相位置则以 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以及少量的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀生长为主的稳态过程。

随着反应进行,在磷化时间240 s左右,分散的片状结构逐渐聚集形成新的晶簇,新晶簇与 $\beta\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 区域内的晶簇相互接界生长,在生长过程中,由于析氢反应减弱严重,pH降低,使难溶性磷酸盐膜层进入沉积与溶解的动态过程(见图1(g))。

当晶簇聚集在一起,相互接触长大并覆盖底层,形成片状结构,由于磷化膜为绝缘性膜层,在电压的

作用下,膜层会被瞬间击穿,后再继续生长沉积,最后覆盖基体表面(见图1(h))。

3 结论

(1)镁合金电化学磷化0~30 s为初期阶段,该阶段为镁合金的溶解与磷化膜的初步形成,表面出现颗粒晶体以及不完整的膜层,该磷化阶段主要由 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 及少量的 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 物质覆盖镁合金基体。

(2)镁合金电化学磷化30~120 s左右为中期阶段,该阶段为磷化膜的稳态生长,膜层逐渐完整变厚,颗粒晶体长大聚集成球型花状晶簇,该过程的主要成膜物为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以及少量的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

(3)镁合金电化学磷化120 s后为后期阶段,该阶段为磷化膜的动态平衡过程,晶簇溶解破裂,分散在 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 膜层表面呈片状,片状晶体逐渐形成新的晶簇,晶簇晶簇之间互相接界生长,最后形成一层由 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ 、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以及少量的 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 组成的磷化膜覆盖基体表面。

参考文献

- [1] 李元元, 张卫文, 刘英, 等. 镁合金的发展动态和前景展望[J]. 特种铸造及有色合金, 2004(1): 14-17.
Li Y Y, Zhang W W, Liu Y, et al. Development trends and prospects of magnesium alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2004(1): 14-17 (in Chinese).
- [2] 丁文江, 吴玉娟, 彭立明, 等. 高性能镁合金研究及应用的新进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(8): 37-45.
Ding W J, Wu Y J, Peng L M, et al. Research and application development of advanced magnesium alloys[J]. Materials China, 2010, 29(8): 37-45 (in Chinese).
- [3] Esmaily M, Svensson J E, Fajardo S, et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion[J]. Progress in Materials Science, 2017, 89: 92-193.
- [4] Wu L, Wang C, Pokharel D B, et al. Effect of applied potential on the microstructure, composition and corrosion resistance evolution of fluoride conversion film on AZ31 magnesium alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(11): 2084-2090.
- [5] 章江洪, 张英杰, 闫宇星. 稀土转化膜在金属材料表面改性中的研究进展[J]. 稀土, 2009, 30(5): 84-89.
Zhang J H, Zhang Y J, Yan Y X. Research progress of rare earth conversion coatings in surface modification of metal materials[J]. Chinese Rare Earths, 2009, 30(5): 84-89 (in Chinese).
- [6] 史宁, 张书弟, 田亚辉. AZ91D 镁合金磷化工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2017, 37(5): 33-36.
Shi N, Zhang S D, Tian Y H. Study on phosphate process for AZ91D magnesium alloy[J]. Electroplating & Pollution Control, 2017, 37(5): 33-36 (in Chinese).
- [7] 顾宝珊, 杨培燕. B95 铝合金在钼盐溶液中形成转化膜的电极反应机理[J]. 中国有色金属学报, 2013(12): 3387-3393.
Gu B S, Yang P Y. Electrode reaction mechanism of conversion coating forming process of B95 aluminium alloy in cerium(III) salt solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013(12): 3387-3393 (in Chinese).
- [8] Chen L, Chen C, Wang N, et al. Study of cerium and lanthanum conversion coatings on AZ63 magnesium alloy surface[J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2015, 44(2): 333-338.
- [9] 崔学军, 周吉学, 林修洲, 等. 镁合金 AZ31 锰系磷化膜的生长过程及形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 15-21.
Cui X J, Zhong J X, Lin X Z, et al. Growing process and formation mechanism of manganese phosphate conversion film of magnesium alloy AZ31[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 15-21 (in Chinese).
- [10] 胡伟, 徐淑强, 李青. AZ91D 镁合金锌系磷化膜成膜机理和生理和生长过程的研究[J]. 功能材料, 2010, 41(2): 260-263.
Hu W, Xu S Q, Li Q. Study on the film formation mechanism and growth process of AZ91D magnesium alloy zinc system phosphate coating[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(2): 260-263 (in Chinese).
- [11] 李佳霖, 郝建军, 牟世辉. Fe^{2+} 对镁合金电化学磷化改性研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(10): 1-4.
Li J L, Hao J J, Mu S H. Study on electrochemical phosphating modification of magnesium alloy by Fe^{2+} [J]. Plating & Finishing, 2019, 41(10): 1-4 (in Chinese).
- [12] 曹京宜, 王臣业, 徐敏, 等. 镁铝合金表面锶磷化膜的改性及其腐蚀性能研究[J]. 材料导报, 2017, 31(S2): 282-285.
Cao J Y, Wang Y C, Xu M, et al. Modification of strontium phosphate film on magnesium-aluminum alloy surface and its corrosion properties[J]. Materials Reports, 2017, 31(S2): 282-285 (in Chinese).